

BEST AVAILABLE COPY

Cationic electrolyte-stable dispersions and process for producing polyurethanes useful therein

Patent number: DE2651505
Publication date: 1978-05-24
Inventor: MARKUSCH PETER DR; NOLL KLAUS DR;
DIETERICH DIETER DR
Applicant: BAYER AG
Classification:
- international: C08G18/83; C08G18/66
- european: C08G18/08B3; C08G18/50F5D; C08G18/78B4

Application number: DE19762651505 19761111
Priority number(s): DE19762651505 19761111

Also published as:
 US4238378 (A1)
 JP53060991 (A)
 GB1564259 (A)
 FR2370762 (A1)
 ES464015 (A)

[more >>](#)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE2651505

Abstract of corresponding document: [US4238378](#)

The instant invention is directed to novel polyurethane cationic electrolyte-stable dispersions characterized by lateral or terminal polyalkylene oxide polyether chains containing from 2 to 10%, by weight, of ethylene oxide units, based on the total weight of the polyurethane; a content of groups of from 16 to 100 milliequivalents per 100 g of polyurethane; an average particle size of from 50 to 300 nm; and a solids content of from 10 to 45%.

Data supplied from the [esp@cenet](#) database - Worldwide

(9) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) **Patentschrift**
(11) **DE 2651505 C2**

(5) Int. Cl. 4:

C 08 G 18/83

C 08 G 18/65

(21) Aktenzeichen: P 26 51 505.9-44
(22) Anmeldetag: 11. 11. 76
(23) Offenlegungstag: 24. 5. 78
(25) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 18. 5. 89

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(6) Patentinhaber:

Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

(7) Erfinder:

Markusch, Peter, Dr.; Noll, Klaus, Dr., 5000 Köln, DE;
Dieterich, Dieter, Dr., 5090 Leverkusen, DE

(5) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

In Betracht gezogenen ältere Anmeldungen:
DE-OS 25 51 094:

(5) Verfahren zur Herstellung von in Wasser dispergierbaren Polyurethanen

DE 2651505 C2

DE 2651505 C2

PS 26 51 505

Beschreibung

Wässrige Dispersionen von Polyurethanen oder Polyurethanharstoffen sind seit langem bekannt vgl. z. B. Angewandte Chemie, 82 (1970), Seiten 53 bis 63; DE-OS 23 14 512 oder 23 14 513, und besitzen ein hohes Qualitätsniveau.

Nicht zuletzt die Tatsache, daß viele dieser Dispersionen frei von Emulgatoren sind, trägt zu diesem hohen Niveau bei. Sie enthalten auf chemischem Wege eingegebene hydrophile Zentren, die Selbstemulgierbarkeit der ansonsten hydrophoben Elastomere bewirken.

Die in den bekannten, in Wasser dispergierbaren Polyurethanen bzw. Polyurethanharstoffen eingebauten hydrophilien Zentren können sowohl salzartige, d. h. ionische Gruppen als auch hydrophile nichtionische Gruppen darstellen.

Zu den erstgenannten "Polyurethanionomeren" gehören sowohl chemisch fixierte Kationen, d. h. insbesondere chemisch eingegebene Ammoniumionen aufweisende Polyurethane als auch chemisch fixierte Anionen, d. h. insbesondere eingegebene Sulfonat- oder Carboxylatgruppen aufweisende Polyurethane. Zu den letztgenannten nichtionischen, in Wasser dispergierbaren Polyurethanen gehören insbesondere die seitenständige Polyethylen-oxidketten aufweisenden Polyurethane bzw. Polyurethanharstoffe gemäß DE-OS 23 14 512 und 23 14 513.

Die Dispersionen dieser Polyurethane besitzen je nach Art des hydrophilen Zentrums verschiedene charakteristische Eigenschaftsbilder. So sind Polyurethanionomerdispersionen, da die in ihnen enthaltenen Salzgruppen in ihrer Löslichkeit praktisch nicht temperaturabhängig sind, gegen Erhitzen bis zum Sieden stabil, nichtionische Dispersionen koagulieren dagegen bereits beim Erhitzen auf mittlere Temperatur (ca. 60°C), da die Polyethylen-oxid-Seitenketten bei höherer Temperatur ihre Löslichkeit in Wasser allmählich verlieren. Im Gegensatz zu Ionomeren sind diese Dispersionen aber gegen den Zusatz praktisch unbegrenzter Mengen an Elektrolyten beständig und auch nach dem Gefrieren und Auftauen stabil.

Die Empfindlichkeit gegenüber Elektrolyten ist bei kationischen Polyurethanen besonders groß. In Wasser dispergierte Polyurethane mit quartären Ammonium- oder tertiären Sulfoniumgruppen koagulieren sofort, selbst wenn nur sehr geringe Mengen eines Elektrolyten mit einwertigen Ionen, wie Natriumchlorid, in wässriger Lösung zugesetzt werden. Aufgrund dieser Eigenschaft ist die Herstellung und die Anwendung kationischer Polyurethandispersionen mit besonderen Problemen verbunden. So muß in der Regel zur Herstellung Wasser verwendet werden, das weitgehend von Ionen frei ist. "Hartes" Wasser führt zu einer unerwünschten Vergrößerung der dispergierten Teilchen oder zur teilweisen Koagulation.

Die Pigmentierung kationischer Dispersionen gestaltet sich häufig schwierig, da an der Pigmentoberfläche absorbierte Ionen die Einarbeitung der Pigmente erschweren und Inhomogenitäten bewirken. Die außerordentliche Empfindlichkeit kationischer Polyurethandispersionen gegenüber Zusätzen der verschiedensten Art hat den technischen Einsatz sehr erschwert oder sogar unmöglich gemacht. Andererseits weisen kationische Dispersionen besonders wünschenswerte Eigenschaften auf, z. B. sehr gute Haftung auf verschiedenartigen Substraten und ein ganz ausgezeichnetes Filmbildungsvermögen selbst bei hoher Härte der Beschichtungen.

Durch Erfindung werden nunmehr in Wasser dispergierbare kationische Polyurethane zur Verfügung gestellt, die in Form ihrer wässrigen Dispersion sowohl den Vorteil einer ausgezeichneten Frost- und Elektrolytbeständigkeit als auch den Vorteil einer sehr guten Temperaturbeständigkeit aufweisen. Wie nämlich überraschend gefunden wurde, gelingt die Herstellung derartiger in Wasser dispergierbarer kationischer Polyurethanelastomerer dann, wenn in das Polyurethan sowohl seitenständige oder endständige Ethylenoxid-Einheiten aufweisende hydrophile Ketten als auch kationische Gruppen eingebaut werden.

Dies ist durchaus überraschend, da sich herausstellte, daß Mischungen von wässrigen Dispersionen ionischer und nichtionischer Polyurethane keineswegs eine derartige Kombination erstrebenswerter Eigenschaften aufweisen. Derartige Mischungen weisen vielmehr vor allem die Nachteile der Einzelbestandteile auf.

Durch den Einbau hydrophiler Polyestersegmente entweder an den Enden der Polymer-Hauptkette oder in Form von seitenständigen Ketten wird ein überraschend wirksamer Schutz der kationischen Polyurethane gegenüber der Einwirkung von Elektrolyten erzielt. Die Dispersionen werden durch verdünnte Natriumchloridlösung nicht mehr gefällt.

Gegenüber Produkten, bei denen die hydrophilen Polyestersegmente statistisch über die ganze Polymerhauptkette verteilt sind, zeichnen sich die Dispersionen gemäß der Erfindung durch ein besonders günstiges rheologisches Verhalten aus. Die dispergierten Teilchen sind nur mäßig und im wesentlichen nur in der Randzone gequollen, so daß eine günstige Relation von Feststoffgehalt der Dispersion und ihrer Viskosität erzielt wird. 40%ige Dispersionen sind noch gut fließend.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von in Wasser dispergierbaren Polyurethanen mit im wesentlich linearer Molekülstruktur durch Umsetzung von organischen Diisocyanaten mit im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion difunktionellen, endständige gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome aufweisenden organischen Verbindungen des Molekulargewichtsbereichs 300 bis 6000 unter Mitverwendung von sowohl

a) Dispersionen und/oder im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion difunktionellen Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und mit seitenständigen Ethylenoxid-einheiten aufweisenden hydrophilen Ketten in einer solchen Menge, daß im letztlich erhaltenen Polyurethan 2 bis 10 Gew.-% an seitenständigen Ethylenoxideinheiten vorliegen, als auch

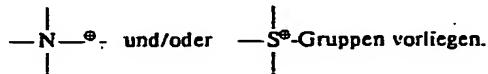
b) Mono- oder Diisocyanaten und/oder im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion mono- oder difunktionellen Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit ionischen Gruppen oder in ionische Gruppen überführbaren Gruppen, wobei die zumindest teilweise Überführung der letztgenannten Gruppen in hydrophile Gruppen während

PS 26 51 505

oder anschließend an die Polyadditionsreaktion erfolgt, sowie gegebenenfalls unter Mitverwendung der in der Polyurethanchemie an sich bekannten Kettenverlängerungsmittel eines unter 300 liegenden Molekulargewichts in einem Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen von 0,8 : 1 bis 2,5 : 1 sowie gegebenenfalls unter Mitverwendung der in der Polyurethanchemie üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man

i) gegebenenfalls anstelle oder zusammen mit den Diisocyanaten bzw. den difunktionellen Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit seitenständigen Ethylenoxideinheiten aufweisenden hydrophilen Ketten, Monoisocyanate mit Ethylenoxideinheiten aufweisenden hydrophilen Ketten und/oder im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion monofunktionelle Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit Ethylenoxideinheiten aufweisenden hydrophilen Ketten in einer solchen Menge verwendet, daß im letztlich erhaltenen Polyurethan 2 bis 10 Gew.-% endständig eingegebaut oder 2 bis 10 Gew.-% seiten- oder endständig eingegebaut Ethylenoxideinheiten vorliegen, und daß man

ii) die Art und Menge bzw. den Neutralisierungs- oder Quaternierungsgrad der Komponente b) so bemäßt, daß im letztlich erhaltenen Polyurethan 16 bis 100 Milliäquivalent pro 100 g an



Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete organische Diisocyanate sind solche der allgemeinen Formel R(NCO)₂, wobei R für einen organischen Rest steht, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus einem organischen Diisocyanat des Molekulargewichtsbereichs 112 bis 1000, vorzugsweise von 140 bis 400, erhalten wird. Besonders bevorzugt für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Diisocyanate sind solche der angegebenen allgemeinen Formel, bei welchen R für einen zweiwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen zweiwertigen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen zweiwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht. Typische Vertreter von für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt geeigneten organischen Diisocyanaten sind z. B. Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Diisocyanatidicyclohexylmethan oder auch aromatische Diisocyanate, wie 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, aus diesen Isomeren bestehende Gemische, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 1,5-Diisocyanatonaphthalin.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete, im Sinne der Isocyanat-Polyaddition difunktionelle, endständige, gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen aufweisende Verbindungen des Molekulargewichtsbereichs von 300 bis 6000, vorzugsweise von 500 bis 3000, sind insbesondere

1. die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Dihydroxypolyester aus Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Tetrahydrophthalsäure, und Diolen, wie z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2, Propylenglykol-1,3, Diethyleneglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Octandiol-1,8, Neopentylglykol, 2-Methylpropandiol-1,3, oder die verschiedenen isomeren Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexane;
2. die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Polylactone, wie z. B. die auf den unter 1. genannten zweiwertigen Alkoholen gestarteten Polymerivate des ϵ -Caprolactons;
3. die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Polycarbonate, wie sie durch Umsetzung beispielweise der unter 1. genannten Diole mit Diarvlicarbonaten oder Phoszen zugehörig sind:

4. die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Polyether, wie z. B. die unter Verwendung von zweiwertigen Startermolekülen, wie Wasser, den unter 1. genannten Diolen oder 2 NH-Bindungen aufweisenden Aminen hergestellten Polymerisate bzw. Mischpolymerisate des Styroloxid, Propylenoxids, Tetrahydrofuran, Butylenoxids oder Epichlorhydrins. Auch Ethylenoxid kann anteilmäßig mitverwendet werden mit der Maßgabe, daß der verwendete Polyether maximal ca. 10 Gew.-% an Ethylenoxid enthält. Im allgemeinen werden jedoch solche Polyether eingesetzt die ohne Mitverwendung von Ethylenoxid erhalten wurden;

5. die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Polythioether, Polythiomischether, Polythioetherester;

6. die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Polyacetale, beispielsweise aus den unter 1. genannten Diolen und Formaldehyd; sowie

7. difunktionelle, endständige, gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen aufweisende Polyetherester.

50

55

60

65

66

67

Bevorzugt werden beim erfindungsgemäßen Verfahren Dihydroxypolyester, Dihydroxypolylactone, Dihydroxypolyether und Dihydroxypolycarbonate eingesetzt.

Als beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der selbst dispergierbaren Polyurethane mitzuverwendenden Kettenverlängerungsmittel eines unter 300 liegenden Molekulargewichts kommen beispielsweise die bei der Herstellung der Dihydroxypolyester beschriebenen niedermolekularen Diole oder auch Diamine, wie Diaminoethan, 1,6-Diaminohexan, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2-Propylenediamin oder auch Hydrazin, Aminosäurehydrazide, Hydrazide von Semicarbazidocarbonsäuren, Bis-hydrazide und Bis-semicarbazide in

PS 26 51 505

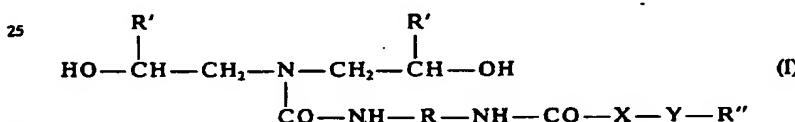
Betracht.

Neben den genannten im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion difunktionellen Aufbaukomponenten können in besonderen Fällen, in welchen eine Verzweigung der Polyurethane erwünscht ist, auch die in der Polyurethancemie an sich bekannten tri- und höherfunktionellen Aufbaukomponenten anteilweise mitverwendet werden. Dies ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn monofunktionelle hydrophile Polyether eingesetzt werden. Die mittlere Funktionalität der Aufbaukomponenten soll jedoch vorzugsweise 2,1 nicht übersteigen.

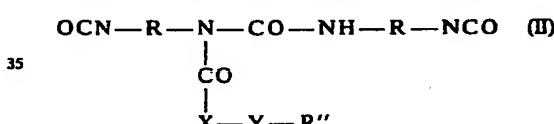
Beim erfundungsgemäßen Verfahren können als hydrophile Aufbaukomponenten sowohl ionische als auch nichtionische im Sinne der Isocyanat-Additionsreaktion sowohl mono- als auch difunktionelle Verbindungen eingesetzt werden; und zwar

- 10 a) Diisocyanate und/oder im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion difunktionelle Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und mit seitenständigen Ethylenoxid-Einheiten aufweisenden hydrophilen Ketten und/oder Monoisocyanate mit Ethylenoxid-Einheiten aufweisenden hydrophilen Ketten und/oder im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion monofunktionelle Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit Ethylenoxid-Einheiten aufweisenden hydrophilen Ketten und
- 15 b) beliebige Mono- oder Diisocyanate und/oder im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion mono- oder difunktionelle Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit kationischen Gruppen mitverwendet werden.

20 Zu den bevorzugten bifunktionellen hydrophilen Aufbaukomponenten mit seitenständigen Ethylenoxid-Einheiten aufweisenden hydrophilen Ketten gehören sowohl Verbindungen der allgemeinen Formel



25 und/oder Verbindungen der allgemeinen Formel



30 Besonders bevorzugte Aufbaukomponenten a) sind solche der erstgenannten allgemeinen Formel (I).

In den allgemeinen Formeln (I) und (II) stehen

R für einen zweiwertigen Rest, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus einem Diisocyanat der Formel R(NCO)₂ der vorstehend genannten Art erhalten wird,

45 R' für Wasserstoff oder einen minderwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für Wasserstoff oder eine Methylgruppe,

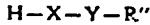
R'' für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

50 X für eine Polyalkylenoxidkette mit 5 bis 90, vorzugsweise 20 bis 70 Kettengliedern, welche zumindest zu 40% vorzugsweise zumindest zu 65% aus Ethylenoxid-Einheiten bestehen und die neben Ethylenoxid-Einheiten aus Propylenoxid-, Butylenoxid- oder Styroloxid-Einheiten bestehen, wobei unter den letzteren Einheiten Propylenoxid-Einheiten bevorzugt sind,

55 Y für Sauerstoff oder einen -NR''-Rest steht, wobei R'' bezüglich seiner Definition R'' entspricht.

Die Herstellung der Verbindungen der vorstehend genannten allgemeinen Formeln (I) und (II) kann gemäß den Verfahrensweisen der DE-OS 23 14 512 bzw. 23 14 513 erfolgen, wobei in Ergänzung dort gemachten Offenbarung darauf hingewiesen wird, daß anstelle der dort als Ausgangsmaterial erwähnten monofunktionellen Polyetheralkohole auch solche eingesetzt werden können, deren Polyethersegment außer Ethylenoxid-Einheiten auch bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf Polyethersegment, an Propylenoxid-, Butylenoxid- oder Styroloxid-, vorzugsweise Propylenoxid-Einheiten aufweisen. Der Anteil derartiger "gemischter Polyethersegmente" kann in speziellen Fällen spezifische Vorteile mit sich bringen.

Weitere besonders bevorzugte hydrophile Aufbaukomponenten zum Einbau endständiger oder seitenständiger hydrophiler Ethylenoxideinheiten aufweisender Ketten sind Verbindungen der Formel



65 und/oder Verbindungen der Formel



PS 26 51 505

wobei

X, Y, R und R'' die für die allgemeinen Formeln (I) und (II) erläuterte Bedeutung haben.

Vorzugsweise werden monofunktionelle Polyether jedoch nur in Molenmengen von $\leq 10\%$, bezogen auf das verwendete Polyisocyanat eingesetzt, um den gewünschten hochmolekularen Aufbau der Polyurethan-Elastomeren zu gewährleisten. Bei der Verwendung größerer Molenmengen an monofunktionellen Alkylenoxidpolyethern ist die Mitverwendung von trifunktionellen gegenüber Isocyanat reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen von Vorteil, jedoch soll die mittlere Funktionalität der Aufbaukomponenten (Polyisocyanate sowie Polyhydroxylverbindungen) vorzugsweise 2,1 nicht übersteigen.

Die Herstellung der monofunktionellen hydrophilen Aufbaukomponenten erfolgt in Analogie zu den DE-OS 23 14 512 oder 23 14 513 bzw. in US-PS 39 05 929 oder 39 20 598 beschriebenen Verfahren durch Alkoxylierung eines monofunktionellen Starters, wie z. B. n-Butanol oder n-Methyl-butylamin, unter Verwendung von Ethylenoxid und gegebenenfalls einem weiteren Alkylenoxid, z. B. Propylenoxid, sowie gegebenenfalls weitere, jedoch weniger bevorzugte, Modifizierung der so erhältlichen einwertigen Polyetheralkohole durch Umsetzung mit überschüssigen Mengen an Diisocyanaten bzw. durch Umsetzung mit Ammoniak zu den entsprechenden primären Aminopolyethern.

Erfindungswesentliche Aufbaukomponenten b) sind vorzugsweise im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion mono- oder difunktionelle Verbindungen mit eingebauten tertiären Aminstickstoffatomen, die nach erfolgtem Aufbau des Polyurethans durch Quaternierung und/oder Neutralisation in die entsprechenden Ammoniumionen überführt werden. Beispiele derartiger Verbindungen sind in US-PS 34 79 310, Spalte 4, Zeilen 11 bis 62, erwähnt. Geeignete Neutralisations- oder Quaternierungsmittel sind beispielsweise in dem US-Patent in Spalte 6, Zeilen 14 bis 25, genannt.

Für den Einbau von gegenüber den Ammoniumgruppen weniger bevorzugten tertiären Sulfoniumgruppen in das Polyurethan werden beispielsweise die in der US-PS 34 19 533, Spalte 3, Zeile 75, bis Spalte 4, Zeile 51, aufgeführten Verbindungen als Aufbaukomponenten eingesetzt.

Beim erfundungsgemäßen Verfahren wird die Art und Menge der Komponenten a) so gewählt, daß in den erfundungsgemäßen Polyurethanen 2 bis 10, vorzugsweise 4 bis 8 Gew.-% an seiten- oder endständig eingebauten Ethylenoxid-Einheiten $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ vorliegen. Die Art und Menge bzw. der Neutralisations- oder Quaternierungsgrad der Komponenten b) wird beim erfundungsgemäßen Verfahren so gewählt, daß in den erfundungsgemäßen Polyurethanen 16 bis 100 Milliäquivalent pro 100 g, vorzugsweise 16 bis 40 Milliäquivalent pro 100 g an = N° =.

— S⁺-Gruppen

vorliegen. Vorzugsweise liegt die Summe der Anzahl der Milliäquivalent eingebauter ionischer Gruppen pro 100 g Polyurethan und der Anzahl an "Pseudomilliäquivalenten" an eingebauten seitenständigen Ethylenoxid-Einheiten pro 100 g Polyurethan bei 20 bis 120 und besonders bevorzugt zwischen 24 und 56.

Unter einem "Pseudomilliäquivalent" an seitenständig oder endständig eingebauten Ethylenoxid-Einheiten soll hierbei die Menge an innerhalb einer Polyalkylenoxid-Kette eingebauten Ethylenoxid-Einheiten verstanden werden, die zur Dispergierbarkeit des Polyurethans in Wasser den gleichen Betrag liefert wie ein Milliäquivalent an eingebauten ionischen Gruppen. Die Wirksamkeit der vorstehend genannten ionischen Gruppen bezüglich ihres Beitrags zur Dispergierbarkeit des Polyurethans hängt ausschließlich von der Anzahl der Milliäquivalent ionischer Gruppen und nicht von der Art der ionischen Gruppen ab. Bei den wäßrigen Polyurethandispersionen hängt der mittlere Teilchendurchmesser der dispergierten Polyurethanteilchen von der Konzentration der eingebauten hydrophilen Zentren im Polyurethan ab. So steigt im allgemeinen die mittlere Teilchengröße bei ansonsten analogem Aufbau des Polyurethans mit sinkender Konzentration an hydrophilen Zentren. Wie sich aufgrund eingehender Studien der Anmelderin herausstellte, kann man in einem beliebigen, in Wasser dispergierbaren, ausschließlich ionisch modifiziertem Polyurethan bei ansonsten völlig analogem Molekülaufbau die ionischen Gruppen stets durch eine bestimmte Menge an seitenständig innerhalb einer Polyetherkette angeordnetem Ethylenoxid so ersetzen, daß ein entsprechendes ausschließlich nichtionisch modifiziertes Polyurethan erhalten wird, das in Wasser dispergierter Form die gleiche mittlere Teilchengröße aufweist, (wobei eine analoge Herstellungsweise des Polyurethandispersions vorausgesetzt wird), wenn die im ionisch modifizierten Polyurethan vorliegenden Milliäquivalent an ionischen Gruppen durch die gleiche Anzahl an "Pseudomilliäquivalenten" an nicht ionischen Gruppen ersetzt werden. So entsprechen einem Milliäquivalent an eingebauten ionischen Gruppen 0,5 g seitenständig innerhalb einer Polyetherkette eingebauten Ethylenoxid-Einheiten. Unter einem "Pseudomilliäquivalent" an nichtionischen Gruppen sind demzufolge 0,5 g an seitenständig innerhalb einer Polyetherkette eingebauten Ethylenoxid-Einheiten zu verstehen. Demzufolge weist beispielsweise eine wäßrige Dispersion eines ausschließlich ionisch modifizierten Polyurethans mit einem Gehalt an 16 Milliäquivalent pro 100 g an einer der genannten ionischen Gruppen dispergierte Polyurethanpartikel mit dem gleichen mittleren Teilchendurchmesser auf wie eine analog aufgebaute und hergestellte ausschließlich nichtionische modifizierte Polyurethandispersion mit einem Gehalt an 8 g pro 100 g an innerhalb einer Polyetherkette eingebautem Ethylenoxid.

Die Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der selbstdispersierbaren Polyurethane kann nach den an sich bekannten Methoden der Polyurethanchemie sowohl nach dem Einstufen- als auch dem Zweistufen Verfahren (Prepolymer-Verfahren) erfolgen.

Bei der Herstellung der selbstdispersierbaren Polyurethane kommen die Reaktionspartner in einem Äqua-

lentverhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen von 0,8 : 1 bis 2,5 : 1, vorzugsweise von 0,95 : 1 bis 1,5 : 1 zum Einsatz. Bei der Verwendung eines NCO-Überschusses entstehen dabei naturgemäß NCO-Gruppen aufweisende Verbindungen, die bei ihrer Überführung in eine wäßrige Dispersion mit dem Wasser unter Kettenverlängerung zu dem dispergierten Endprodukt weiterreagieren. Dementsprechend beinhaltet das angegebene Äquivalentverhältnis alle am Aufbau der erfundungsgemäßen Polyurethane beteiligten Komponenten inklusive dem gegebenenfalls in Form wäßriger Lösungen verwendeten Aminogruppen aufweisenden Kettenverlängerungsmittel, nicht jedoch den Anteil des zur Dispergierung der Polyurethane eingesetzten Wassers, welches mit gegebenenfalls vorliegenden NCO-Gruppen aufweisenden Verbindungen unter Kettenverlängerungsproduktion reagiert.

Sowohl bei der Durchführung des Einstufen- als auch des Zweistufen-Verfahrens kann in Gegenwart oder auch Abwesenheit von Lösungsmitteln gearbeitet werden. Geeignete Lösungsmittel, insbesondere wenn — wie nachstehend beschrieben — während oder im Anschluß an die Polyurethanherstellung die Überführung der Polyurethane in eine wäßrige Dispersion beabsichtigt ist, sind beispielsweise mit Wasser mischbare, gegenüber Isocyanatgruppen indifferent Lösungsmittel mit einem unter 100°C liegenden Siedepunkt, wie z. B. Aceton oder Methylmethyleketon.

Bei der Durchführung des Einstufenverfahrens werden bevorzugt die unter 1. bis 7. genannten difunktionellen endständige, gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen aufweisenden Verbindungen des Molekulargewichtsbereiche von 500 bis 6000 mit den hydrophilen Komponenten a) und b) sowie dem gegebenenfalls mitzuverwendenden Kettenverlängerungsmittel eines unter 300 liegenden Molekulargewichts gemischt. Der so erhaltenen Mischung wird anschließend das Diisocyanat in Abwesenheit von Lösungsmitteln zugegeben, wonach das Reaktionsgemisch vorzugsweise bei 50 bis 150°C liegenden Temperaturen, gegebenenfalls nach Zugabe der in der Polyurethanchemie an sich bekannten Katalysatoren zur Reaktion gebracht wird. Die Menge der Diisocyanate wird hierbei so gewählt, daß ein NCO/OH-Verhältnis von 0,8 bis 1,05 vorliegt. Während der Reaktion steigt die Viskosität der Reaktionsmischung an, so daß der Mischung nach und nach eines der genannten Lösungsmittel zugegeben wird. Schließlich wird eine organische Lösung des ausreagierten Polyurethans erhalten, deren Konzentration vorzugsweise auf 10 bis 70, insbesondere 15 bis 55 Gew.-% Feststoff eingestellt wird. Bei diesem Einstufen-Verfahren empfiehlt sich insbesondere die Verwendung von tertiären Aminen mit 2 alkoholischen Hydroxylgruppen als Komponente b). Falls als Komponente b) Verbindungen eingesetzt werden, welche in kationische Gruppen überführbare Gruppen aufweisen, empfiehlt sich diese Überführung durch an sich bekannte Neutralisation oder Quaternierung im Anschluß an die Polyadditionsreaktion entweder in organischer Lösung oder dergestalt, daß das in organischer Lösung vorliegende Polyurethan während seiner Überführung in eine wäßrige Dispersion durch im Wasser vorliegende Neutralisationsmittel neutralisiert wird.

Die Überführung der gelösten Polyurethanelastomeren in eine wäßrige Dispersion erfolgt dann zweckmäßigweise durch Zugabe von Wasser zu der gerührten Lösung. Dabei wird in vielen Fällen die Phase einer Wasser-in-Öl-Emulsion durchlaufen, wonach sich unter gleichzeitiger Überwindung eines Viskositätsmaximums der Umschlag in eine Öl-in-Wasser Emulsion ergibt. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels bleibt eine rein wäßrige stabile Dispersion zurück.

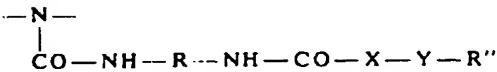
Bei der Durchführung des Zweistufenverfahrens wird vorzugsweise zunächst in der Schmelze aus überschüssigem Diisocyanat, höhermolekularer Verbindung mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen der unter 1. bis 7. beispielhaft genannten Art sowie hydrophilen Komponenten a) und b) unter Einhaltung eines NCO/OH-Verhältnisses von 1,1 : 1 bis 3,5 : 1, vorzugsweise von 1,2 : 1 bis 2,5 : 1 in Abwesenheit von Lösungsmitteln oder auch bereits in Gegenwart von Lösungsmitteln ein NCO-Prepolymeres hergestellt, welches bei Abwesenheit von Lösungsmitteln anschließend in einem geeigneten Lösungsmittel aufgenommen wird. Die so erhaltene Lösung des Prepolymeren kann dann in an sich bekannter Weise mit dem Kettenverlängerungsmittel der beispielhaft aufgeführten Art eines unter 300 liegenden Molekulargewichts zur Reaktion gebracht werden. Zur Herstellung der Polyurethandispersionen empfiehlt sich eine besondere Variante des Zweistufenverfahrens, bei welcher die beschriebene Lösung des NCO-Prepolymeren mit der Lösung des Kettenverlängerungsmittels — hier werden bevorzugt die genannten Diamine bzw. Hydrazinderivate als Kettenverlängerungsmittel eingesetzt — in geringen Mengen Wasser oder in einem Wasser/Lösungsmittelgemisch so versetzt wird, daß das NCO/NH-Verhältnis zwischen 2,5 und 1,05 liegt. Diese Umsetzung kann bei Raumtemperatur oder auch vorzugsweise bei 25 bis 60°C erfolgen. Durch nachträgliche Zugabe des restlichen Wassers und anschließender Entfernung des Lösungsmittels wird schließlich die Polyurethan-Dispersion erhalten. Es ist bei dieser Verfahrensvariante jedoch auch möglich, das Kettenverlängerungsmittel in der Gesamtmenge des in der Dispersion schließlich vorliegenden Wassers (50 bis 200 Gew.-%, bezogen auf festes Polyurethan) zu lösen.

Das beschriebene Zweistufenverfahren kann jedoch auch ohne größere Schwierigkeiten lösungsmittelfrei durchgeführt werden, und zwar dergestalt, daß man das beschriebene NCO-Prepolymer lösungsmittelfrei herstellt und als Schmelze in das Wasser einführt, wobei auch hier die genannten Aminogruppen aufweisenden Kettenverlängerungsmittel in im Wasser gelöster Form vorliegen können.

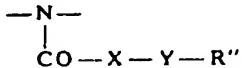
Die erfundungsgemäß herstellbaren in Wasser dispergierbaren Polyurethanelastomeren sind vorzugsweise von überwiegend linearem Molekularaufbau und sind durch einen Gehalt an seitenständig oder endständig einer Polyetherkette eingebautem Ethylenoxid von 2 bis 10, vorzugsweise von 4 bis 8 Gew.-% und einem Gehalt an $-N^{\oplus} -$ oder $-S^{\oplus} -$ Gruppen von 1,6 bis 100, vorzugsweise von 16 bis 40, Milliäquivalent pro 100 g gekennzeichnet. Vorzugsweise ist die seitenständige Polyalkylenoxidkette, die die erfundungswesentlichen Ethylenoxid-Einheiten aufweist, über Gruppierungen

i) der allgemeinen Formel

PS 26 51 505



oder
ii) der allgen. einen Formel



verbunden, wobei
R, R', X und Y die vorstehend genannte Bedeutung haben.

Grundsätzlich können die erfundungsgemäß herstellbaren Polyurethane nach beliebigen Verfahren in wäßrige Dispersionen überführt werden. Zu erwähnen wären hier als Beispiele die Dispergierung, ohne Verwendung von Lösern, z. B. durch Vermischung der Polyurethanschmelze mit Wasser in Geräten, die hohe Scherkräfte erzeugen können, sowie die Verwendung von sehr geringen Mengen Lösungsmitteln zur Plastifizierung bei der Verarbeitung in den gleichen Geräten, weiterhin die Zuhilfenahme nicht mechanischer Dispergiermittel, wie Schallwellen extrem hoher Frequenz. Schließlich ist auch bei Polyurethanharzstoffen die Kettenverlängerung nach der Überführung der Prepolymeren in eine wäßrige Emulsion möglich. Es können jedoch auch einfache Mischer, z. B. Rührkessel oder sogenannte Durchlaufmischer Verwendung finden, da die erfundungsgemäß hergestellten Polyurethane selbstdispersierbar sind.

Die erfundungsgemäß hergestellten dispersierten Polyurethane besitzen eine mittlere Teilchengröße von < 300 mμ, vorzugsweise von 10 bis 250 mμ.

Dies ist der Teilchengrößenbereich innerhalb dessen bei üblichen kationischen Dispersionen die größte Empfindlichkeit gegenüber Elektrolytzusätzen besteht. Die Dispersionen sind opak bis durchscheinend und zeigen ausgeprägten Tyndaleneffekt, insbesondere wenn sie auf ca. 10% Feststoffgehalt verdünnt werden.

Das rheologische Verhalten der Dispersionen, auf das im einzelnen nicht eingegangen werden soll, hängt von der Teilchengröße und der Konzentration ab. Beim Übergang zu kleineren Teilchen nimmt die Viskosität zu, außerdem tritt unterhalb einer Größe von ca. 100 mμ eine zunehmend höhere Fließgrenze auf (Bingham-Körper). Unbeschadet dieser Abhängigkeit erhöht sich die Viskosität mit zunehmender Konzentration, die bei dieser Klasse von Dispersionen bis zu 65% betragen kann, z. T. bis zu einer Größe von 5 Pas.

Die Dispersionen sind trotz ihres Gehaltes an kationischen Gruppen weitgehend unempfindlich gegen Elektrolyte; dies erlaubt z. B. die sauer katalysierte Vernetzung der Latexteilchen mit Formaldehyd oder Formaldehydderivaten; ebenso ist ihre Pigmentierung mit elektrolyt-aktiven Pigmenten oder Farbstoffen möglich.

Die Dispersionen können mit anderen kationischen oder nichtionischen Dispersionen verschmolzen werden, wie z. B. mit Polyvinylacetat, Polyethylen-, Polystyrol-, Polybutadien-, Polyvinylchlorid-, Polycrylat- und Copolymerisat-Kunststoff-Dispersionen. Auch der Zusatz von an sich bekannten chemisch nicht fixierten, vorzugsweise ionischen Emulgatoren ist möglich, jedoch selbstverständlich nicht erforderlich.

Schließlich können auch Füllstoffe, Weichmacher, Pigmente, Ruß- und Kieseläuresole, Aluminium-, Ton-, Asbest-Dispersionen in die Dispersionen eingearbeitet werden.

Die Dispersionen der Polyurethane in Wasser sind meist stabil, lager- und versandfähig und können zu beliebig späterem Zeitpunkt, z. B. formgebend, verarbeitet werden. Sie trocknen im allgemeinen unmittelbar zu formstabilen Kunststoffüberzügen auf, jedoch kann die Formgebung der Verfahrensprodukte auch in Gegenwart von an sich bekannten Vernetzungsmitteln erfolgen. Je nach der gewählten chemischen Zusammensetzung und dem Gehalt an Urethangruppen erhält man Polyurethane mit unterschiedlichen Eigenschaften. So können weiche klebrige Massen, thermoplastische und gummielastische Produkte der verschiedensten Härtegrade bis zu glasharten Duroplasten erhalten werden. Die Hydrophilie der Produkte kann ebenfalls in gewissen Grenzen schwanken. Die elastischen Produkte lassen sich bei höheren Temperaturen, beispielsweise 100 bis 180°C thermoplastisch verarbeiten, sofern sie nicht chemisch vernetzt sind.

Die Verfahrensprodukte sind zur Beschichtung bzw. zum Überziehen und zum Imprägnieren von gewebten und nichtgewebten Textilien, Leder, Papier, Holz, Metallen, Keramik, Stein, Beton, Bitumen, Harzfaser, Stroh, Glas, Porzellan, Kunststoffen der verschiedensten Art, Glasfasern, zur antistatischen und knitterfreien Ausrüstung, als Binder für Vliese, Klebstoffe, Haftvermittler, Kaschierungsmittel, Hydrophobiermittel, Weichmacher, Bindemittel, z. B. Kork- oder Holzmehl, Glasfasern, Asbest, papierartige Materialien, Plastik- oder Gummiabfälle, keramische Materialien, als Hilfsmittel im Zeugdruck und in der Papierindustrie, als Zusatz zu Polymerisaten, als Schlichtmittel, beispielsweise für Glasfasern, und zur Lederausrüstung geeignet.

Vorzugsweise werden die Dispersionen bzw. Pasten dabei auf eine poröse Unterlage appliziert, die anschließend mit dem Fertigprodukt verbunden bleibt, wie z. B. gewebte oder nichtgewebte textile Gebilde bzw. Fasermatten, Filze oder Vliese, auch Papervliese, Schaumstoff-Folien oder Spaltleder, die vermögen ihrer Saugwirkung eine sofortige Verfestigung des Überzuges bewirken. Anschließend wird bei erhöhter Temperatur getrocknet und gegebenenfalls verpreßt. Die Trocknung kann aber auch auf glatten porösen oder nichtporösen Materialien, z. B. Metall, Glas, Papier, Karton, keramischen Materialien, Stahlblech, Silikon-Kautschuk und Aluminiumfolie, erfolgen, wobei das fertige Flächengebilde anschließend abgehoben und als solches verwendet bzw. nach dem Umkehrverfahren durch Kleben, Flammkaschieren, Kalandern auf ein Substrat aufgebracht wird. Die Applikation nach dem Umkehrverfahren kann dabei zu einem beliebigen Zeitpunkt vorgenommen werden.

PS 26 51 505

Durch Mitverwendung von Vinylpolymerisaten oder aktiven bzw. inaktiven Füllstoffen kann man die Eigenschaften der Verfahrensprodukte abwandeln. Verwendbar sind beispielsweise Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylacetat, Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate, die gegebenenfalls (teilweise) verseift und/oder mit Vinylchlorid gepropt sein können, Styrol-Butadien-Copolymerisate. Ethylen-(Ppropf)-Copolymerisate, Polyacrylate, 5 Ruß, Kieselsäure, Asbest, Talcum, Kaolin, Titanoxid, Glas als Pulver oder in Form von Fasern und Cellulose. Je nach gewünschtem Eigenschaftsbild und Verwendungszweck der Endprodukte können bis zu 70 Gew.-%, bezogen auf Gesamt-trockenkunststoff, solcher Füllstoffe im Endprodukt enthalten sein.

Selbstverständlich können auch Farbstoffe, Pigmente, Weichmacher oder die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Zusätze beigefügt werden.

10 Die Trocknung der nach verschiedenen Applikationstechniken erhaltenen Produkte kann bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur erfolgen. Die im Einzelfall zu wählende Trocknungstemperatur, die außer von der chemischen Zusammensetzung des Materials vor allem von Feuchtigkeitsgehalt, der Trockenzeit und der Schichtdicke abhängt, wird leicht durch einen Vortest ermittelt. Bei gegebener Erhitzungszeit muß die Trockentemperatur in jedem Fall unter der Verfestigungstemperatur liegen.

15 Anschließend können die Flächengebilde zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit ihrer Oberfläche mit einer Appretur überzogen werden. Bevorzugt werden hierfür wiederum wäßrige Dispersionen oder Lösungen verwendet.

Aus feinteiligen Dispersionen und Solen erhaltene sehr harte Polyurethane sind als Einbrennlacke und teilweise sogar als lufttrocknende Lacke geeignet. Sie verbinden hohe Härte und Elastizität mit gutem Hochglanz und — bei Verwendung mit aliphatischen Diisocyanaten — mit guter Licht- und Wetterechtheit.

20 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Zusammensetzung, Herstellung und einige physikalische Eigenschaften erläutern.

Beispiel 1

25 a) Herstellung des seitenständig Ethylenoxideinheiten aufweisenden hydrophilen Kettenverlängerungsmittels

Das seitenständig Ethylenoxideinheiten aufweisende hydrophile Kettenverlängerungsmittel wird in Analogie zu der in US-PS 39 05 929 beschriebenen Arbeitsweise hergestellt durch Umsetzung von Äquivalenten Teilen

30 (i) eines Polyethermonoalkohols aus n-Butanol, Ethylenoxid und Propylenoxid (im Molverhältnis 83 : 17) der OH-Zahl 30.
(ii) Hexandiisocyanat-1,6 und
(iii) Diethanolamin.

35 Das resultierende Diol weist ein mittleres Molekulargewicht von 2140 auf.

b) Herstellung der kationischen Polyurethan-Dispersion

40 4970 Gew.-Teile eines Polyesterdiols aus Adipinsäure, Phthalsäureanhydrid und Ethylen glykol der OH-Zahl 67, 16 580 Gew.-Teile eines Polyesterdiols aus Phthalsäureanhydrid und Ethylen glykol der OH-Zahl 56 sowie 1350 Gew.-Teile des unter a) beschriebenen Kettenverlängerungsmittels werden zusammen im Vakuum bei 0,0195 bar 120°C, 30 Minuten entwässert. Nach Abkühlung auf 80°C werden 3377 Gew.-Teile Hexam-diisocyanat-1,6 auf einmal zugegeben, 10 Minuten ohne Heizung eingerührt, dann wird bei 110 bis 120°C 45 Minuten nachgerührt. Man läßt abkühlen und verdünnt ab 80°C vorsichtig portionsweise mit insgesamt 11 060 Gew.-Teilen Aceton. In die bei 60°C gerührte, schwach am Rückfluß siedende acetonische Lösung werden 500 Gew.-Teile N-Methyldiethanolamin gegeben und mit 1580 Gew.-Teilen Aceton nachgespült, man röhrt eine Stunde bei 60°C, fügt 222 Gew.-Teile 1,2-Diaminopropan zu, spült mit 1580 Gew.-Teilen Aceton nach und verdünnt mit weiteren 7110 Gew.-Teilen Aceton. Die acetonische Lösung wird weiter bei 60°C gerührt. 30 Minuten nach der 50 Aminzugabe werden 100 Gew.-Teile Wasser und 1 Gew.-Teil Dibutylzinn-dilaurat zugefügt und mit 10 270 Gew.-Teilen Aceton verdünnt.

Nach 6 Stunden läßt sich in der acetonischen Lösung IR-spektroskopisch kein Isocyanat mehr nachweisen. Man fügt 500 Gew.-Teile Dimethylsulfat gelöst in 1580 Gew.-Teilen Aceton zu, röhrt 1 Stunde bei 50°C nach und läßt dann — ebenfalls bei 50°C — 36 000 Gew.-Teile auf 50°C vorgewärmtes Wasser innerhalb von 30 Minuten langsam zulaufen.

Nach Abdestillation des Acetons im Wasserstrahlpumpen-Vakuum bei 50°C gibt man 1500 Gew.-Teile einer 30%igen Formalinlösung zu und erhält 60 000 Gew.-Teile einer stabilen kationischen Polyurethandispersion, die bei einem Feststoffgehalt von 43 Gew.-% einen pH von 4,2 sowie eine Teilchengröße (Durchmesser bestimmt mit Hilfe von Lichtstreuung) von 142—149 nm aufweist.

60 Das Polyurethan enthält 3,48 Gew.-% an seitenständig eingebauten Ethylenoxideinheiten und 17,6 m Äquivalent an

65 —N⁰-Gruppen

auf 100 g Festkörper.

PS 26 51 505

Elektrolytstabilität

50 g einer auf 10 Gew.-% Feststoff eingestellten Probe dieser Dispersion benötigen bei Raumtemperatur 80 ml einer 10%igen NaCl-Lösung zur Koagulation. Eine entsprechende Polyurethan-Dispersion, jedoch ohne den nichtionisch-hydrophilen Emulgator hergestellt, koaguliert unter gleichen Testbedingungen bereits nach der Zugabe von 3,4 ml NaCl-Lösung.

c) Allgemeine Vorschrift zur Bestimmung der Elektrolytstabilität kationischer Polyurethan-Dispersionen

50 ml einer auf 10% Feststoff eingestellten kationischen Polyurethan-Dispersion werden in einem Erlenmeyerkolben vorgelegt und unter kräftigem Rühren mit einem Magnetrührer bei Raumtemperatur tropfenweise aus einer Vorratsbürette mit 10%iger wäßriger NaCl-Lösung versetzt. Nach zunehmender Verdickung tritt zumeist schlagartige Koagulation der Dispersion ein, jedenfalls bei einem Verbrauch an Kochsalzlösung < 20 ml. Bei noch höherer Elektrolytstabilität bereitet die Endproduktbestimmung manchmal Schwierigkeiten, da die Koagulation nur zögernd unter teilweise Ausflockung eintritt. In diesem Fall wird die Endpunktbestimmung erleichtert, wenn man die Kochsalzlösung in 5 ml-Portionen zusetzt, nach jeder Zugabe 5 Minuten nachführt und dann die Beurteilung vornimmt.

Beispiel 2

An diesem Beispiel wird die Abhängigkeit der Elektrolytstabilität von der verwendeten Menge an Ethylenoxid-Einheiten aufgezeigt.

a) 86,3 Gew.-Teile eines Polyesterdiols aus Adipinsäure, Phthalsäureanhydrid und Ethylenglykol der OH-Zahl 67, 307,7 Gew.-Teile Polyesterdiol aus Phthalsäureanhydrid und Ethylenglykol der OH-Zahl 56 sowie 17,2 Gew.-Teile eines Polyethermonoalkohols aus n-Butanol, Ethylenoxid und Propylenoxid (im Molverhältnis 83 : 17) der OH-Zahl 26 werden zusammengegeben und 30 Minuten bei 0,0195 bar, 120°C entwässert. Nach Abkühlung auf 80°C werden 67,2 Gew.-Teile Hexandiisocyanat-1,6 zugegeben, ohne Heizung 10 Minuten eingesmischt und dann weitere 110 Minuten bei 120°C gerührt. Der NCO-Gehalt wird bestimmt (3,12%) und unter Abkühlung auf 60°C mit 80 Gew.-Teilen Aceton verdünnt, 11,9 Gew.-Teile N-Methyl-diethanolamin werden zugesetzt und 1 Stunde bei 60°C verrührt, dann wird mit weiteren 80 Gew.-Teilen Aceton verdünnt, nacheinander werden 6,6 Gew.-Teile 1-Aminomethyl-5-amino-1,3,3-trimethylcyclohexan und 1,94 Gew.-Teile Hydrazinmonohydrat zugegeben, 30 Minuten bei 60°C gerührt, mit weiteren 160 Gew.-Teilen Aceton verdünnt, mit 8,4 Gew.-Teilen Chloracetamid wird 1 Stunde quaterniert, 11 Gew.-Teile 55%ige o-Phosphorsäure werden zugesetzt und schließlich läßt man 1125 Gew.-Teile Wasser zufließen, wobei eine feinteilige, bläulich durchscheinende Dispersion entsteht, die nach Abdestillation des Acetons im Vakuum (0,0195 bar, Badtemperatur 50°C) einen Feststoffgehalt von 30%, einen pH-Wert von 4,2 sowie einen mittleren Teilchendurchmesser von 143 – 174 nm aufweist. Die Dispersion ist erstaunlich temperaturstabil, sie übersteht eine 24-stündige Temperung bei 85°C ohne Veränderung der Teilchengröße. Bei einem Gehalt von 2,76% Ethylenoxid-Einheiten, bezogen auf Polyurethan-Feststoff, und 22,7 Milliaquivalent



auf 100 g Festkörper verbrauchen 50 ml einer auf 10% Feststoff eingestellten Probe dieser Dispersion 5 ml 10%ige wäßrige Kochsalzlösung bis zur Koagulation.

b) Gemäß Beispiel 2a) wird eine Dispersion hergestellt mit der Abänderung, daß die Menge an hydrophilen Polyether auf 21,5 Gew.-Teile heraufgesetzt wird und damit der Gehalt an Ethylenoxid-Einheiten bezogen auf Polyurethan-Feststoff auf 3,46% erhöht wird. Dadurch nimmt die Elektrolytstabilität zu. 50 ml einer auf 10% Feststoff eingestellten Probe 2b) benötigen bis zur Koagulation 17,5 ml einer 10%igen Kochsalzlösung.

c) Gemäß Beispiel 2b) wird eine Dispersion hergestellt mit der Abänderung, daß die Menge an hydrophilem Polyether auf 25,8 Gew.-Teile heraufgesetzt wird und damit der Gehalt an Ethylenoxid-Einheiten bezogen auf Polyurethan-Feststoff auf 4,08% erhöht wird. Dadurch nimmt die Elektrolytstabilität zu. 50 ml einer auf 10% Feststoff eingestellten Probe 2c) benötigen bis zur Koagulation 30 ml einer 10%igen Kochsalzlösung.

d) Gemäß Beispiel 2c) wird eine Dispersion hergestellt mit der Abänderung, daß die Menge an hydrophilem Polyether auf 30 Gew.-Teile entsprechend 4,7% Ethylenoxid-Einheiten, bezogen auf Polyurethan-Feststoff, heraufgesetzt wird. Die Elektrolytstabilität nimmt dadurch zu. 50 ml einer auf 10% Feststoff eingestellten Probe 2d) benötigen zur Koagulation 70 ml einer 10%igen Kochsalzlösung.

Beispiel 3

An diesem Beispiel wird bei Dispersionen gleicher Zusammensetzung die Abhängigkeit der Elektrolytstabilität von der Teilchengröße gezeigt.

Nach dem in Beispiel 2 beschriebenen Verfahren werden Polyurethandispersionen aus folgenden Ausgangs-

PS 26 51 505

materialien hergestellt:

	65 Gew.-Teile	Polyesterdiol aus Adipinsäure, Phthalsäureanhydrid und Ethylen glykol, OH-Zahl 67
5	222,6 Gew.-Teile 16,7 Gew.-Teile	Polyesterdiol aus Phthalsäureanhydrid und Ethylen glykol, OH-Zahl 56 seitenständig Ethylenoxideinheiten aufweisendes hydrophiles Kettenverlängerungsmittel gemäß Beispiel 1
	50 Gew.-Teile 8,8 Gew.-Teile	Hexandiisocyanat-1,6 Methyldiethanolamin
10	5,7 Gew.-Teile 1,6 Gew.-Teile	1-Aminomethyl-5-amino-1,3,3-trimethylcyclohexan Hydrazinmonohydrat
	6,2 Gew.-Teile 8 Gew.-Teile	Chloracetamid o-Phosphorsäure (85%ig)
15	844 Gew.-Teile	Wasser

Durch Variation der Herstellungsbedingungen (Zeit und Temperaturvariation bei der Ppropfpolymerbildung und Lösungsmittelmenge) wurden bei gleicher chemischer Zusammensetzung Dispersionen unterschiedlicher Teilchengröße erhalten. Das Polyurethan hat 3,14% seitenständige Ethylenoxideinheiten und 22,6 Milliäquivalent

20

— N^o-Gruppen

25

pro 100 g Festkörper.

Von diesen Dispersionen wurde mit der in Beispiel 1 angegebenen Methode die Elektrolytstabilität bestimmt.
Das Ergebnis ist der Tabelle 1 zu entnehmen.

30

Tabelle 1

	Dispersion	Teilchengröße ¹⁾ (nm)	Elektrolyt- stabilität ²⁾
35	A	81–83	2
	B	91–94	6
40	C	101–102	6,5
	D	119–123	8
	E	140–143	11
	F	159–165	12
45	G	232 ³⁾	80
	H	300 ⁴⁾ h	130

1) mittlerer Teilchendurchmesser, bestimmt mit Hilfe der Lichtstreuung

2) ml Menge 10%iger Kochsalzlösung, die notwendig ist, um 50 ml der auf 10% Feststoff eingestellten Dispersion zu koagulieren

3) unregelmäßig, breitere Streuung.

50

55

340 Gew.-Teile eines Polyesterdiols aus Hexandiol-1,6, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3 und Adipinsäure der OH-Zahl 65 und 21,5 Gew.-Teile eines Polyethermonoalkohols der OH-Zahl 26 (gemäß Beispiel 2) werde 30 Minuten bei einem Druck von 0,0195 bar und einer Temperatur von 120°C entwässert. Nach Abkühlung auf 80°C werden 67,2 Gew.-Teile Hexandiisocyanat-1,6 zugefügt, 30 Minuten bei 80°C und 90 Minuten bei 120°C nachgerührt und dann der NCO-Gehalt des Prepolymeren bestimmt (3,53 Gew.-% NCO). Man läßt abkühlen und verdünnt ab 80°C langsam mit 80 Gew.-Teilen Aceton. In die homogene Lösung (Außentemperatur 70°C) werden 9,5 Gew.-Teile N-Methyldiethanolamin gegeben und 1 Stunde nachgerührt, nacheinander werden 8,5 Gew.-Teile 1-Aminomethyl-5-amino-1,3,3-trimethylcyclohexan und 2,5 Gew.-Teile Hydrazinmonohydrat zugefügt, eine Stunde bei 70°C Außentemperatur gerührt, mit weiteren 160 Gew.-Teilen Aceton verdünnt und mit 6,7 Gew.-Teilen Chloracetamid versetzt. Nachdem das IR-Spektrum einer Probe keine NCO-Bande mehr aufweist, werden 11 g o-Phosphorsäure (85%ig) zugegeben, anschließend läßt man 1100 Gew.-Teile erwärmtes Wasser zufüllen und destilliert aus der entsprechenden kationischen Polyurethan-Dispersion das Aceton im Wasserstrahlvakuum ab, wobei die Badtemperatur auf 50°C gehalten wird. Die resultierende stabile Dispersion

60

65

PS 26 51 505

weist bei einem Feststoffgehalt von 31 Gew.-% einen mittleren Teilchendurchmesser von 126–130 nm sowie einen pH-Wert von 4,2 auf. Bezogen auf Feststoff enthält das Produkt 3,84 Gew.-% Polyethylenoxidsegmente und 20,1 Milliäquivalent quartären Stickstoff/100 g Polyurethan.

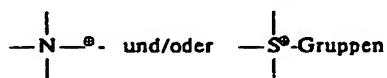
50 ml einer auf 10% Feststoff eingestellten Probe dieser Dispersion benötigten 110 ml 10%ige NaCl-Lösung zur Koagulation (Bestimmung der Elektrolysestabilität gemäß Beispiel 1).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von in Wasser dispergierbaren Polyurethanen mit im wesentlichen linearer Molekülstruktur durch Umsetzung von organischen Diisocyanaten mit im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion difunktionellen, endständige gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome aufweisenden organischen Verbindungen des Molekulargewichtsbereichs 300 bis 6000 unter Mitverwendung von sowohl

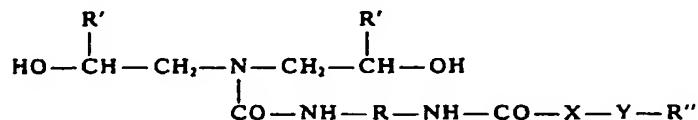
a) Diisocyanaten und/oder im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion difunktionellen Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und mit seitenständigen Ethylenoxideinheiten aufweisenden hydrophilen Ketten in einer solchen Menge, daß im letztlich erhaltenen Polyurethan 2 bis 10 Gew.-% an seitenständigen Ethylenoxideinheiten vorliegen, als auch
 b) Mono- oder Diisocyanaten und/oder im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion mono- oder difunktionellen Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit ionischen Gruppen oder in ionische Gruppen überführbaren Gruppen, wobei die zumindest teilweise Überführung der letztgenannten Gruppen in hydrophile Gruppen während oder anschließend an die Polyadditionsreaktion erfolgt, sowie gegebenenfalls unter Mitverwendung der in der Polyurethanchemie an sich bekannten Kettenverlängerungsmittel eines unter 300 liegenden Molekulargewichts in einem Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen von 0,8 : 1 bis 2,5 : 1 sowie gegebenenfalls unter Mitverwendung der in der Polyurethanchemie üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man

i) gegebenenfalls anstelle oder zusammen mit den Diisocyanaten bzw. den difunktionellen Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit seitenständigen Ethylenoxideinheiten aufweisenden hydrophilen Ketten, Monoisocyanate mit Ethylenoxideinheiten aufweisenden hydrophilen Ketten und/oder im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit Ethylenoxideinheiten aufweisenden hydrophilen Ketten in einer soüchen Menge verwendet, daß im letztlich erhaltenen Polyurethan 2 bis 10 Gew.-% endständig eingegebaut oder 2 bis 10 Gew.-% seiten- oder endständig eingegebaut Ethylenoxideinheiten vorliegen, und daß man
 ii) die Art und Menge bzw. den Neutralisierungs- oder Quaternierungsgrad der Komponente b) so bemäßt, daß im letztlich erhaltenen Polyurethan 16 bis 100 Milliäquivalent pro 100 g an



vorliegen.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente
 a) ein Diol der allgemeinen Formel



eingesetzt wird, in welcher

R ein zweiwertiger Rest ist, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus einem Diisocyanat mit einem Molekulargewicht von 112 bis 1000 erhalten wird,

R' Wasserstoff oder ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, X ein zweiwertiger Polyalkylenoxid-Rest mit 5 bis 90 Alkylenoxid-Einheiten ist, in dem mindestens 40% dieser Alkylenoxid-Einheiten Ethylenoxid-Einheiten und die restlichen Alkylenoxid-Einheiten Propylenoxid, Butylenoxid- oder Styroloxid-Einheiten darstellen,

Y Sauerstoff oder ein —NR'''-Rest ist und

R'' und R''' gleich oder verschieden sind und einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente a) ein monofunktioneller Polyether der allgemeinen Formel



PS 26 51 505

eingesetzt wird, in der X, Y und R" die in Anspruch 2 angeführte Bedeutung haben.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox